Tetraphenylhydrazin und Diarylhydroxylamine.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

(Sektion II.)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Mai 1907

von

Stephan Gambaroff

(Gambarjan)

aus **Tiflis**

München 1907.

STRASSBURG i. E.
Buchdruckerei C. & J. GŒLLER, Magdalenengasse 16.
1908.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt und im Chemischen Universitätslaboratorium zu Strassburg ergänzt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Privatdocenten Dr. Heinrich Wieland, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. v. Baeyer, für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Meinen Eltern!

Inhaltsangabe.

Seite

Theoretischer Teil 7
Einleitung 9
I. Ueber Tetraphenylhydrazin 14
Die Oxydation des Dyphenylamins zu Tetraphenylhydrazin 14
Die Spaltungen des Tetraphenylhydrazins 20
Die Benzidinumlagerung 24
Beziehungen des Tetraphenylhydrazins zum „Triphenylmethyl“ 26
Die Nitrierung des Tetraphenylhydrazins 27
II. Diarylhydroxylamine 29
aci-p-Nitrosodiphenylhydroxylaminmethylaether 29
Ueber o-p-Dinitrodiphenylhydroxylamin 32
Das Verhalten der Diarylhydroxylamine gegen Säuren . 33
Salzbildung der entsprechenden Diphenylamine 34
Experimenteller Teil 37
I. Tetraphenylhydrazin 39
Die Oxydation des Diphenylamins 39
Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Tetraphenylhydrazin 42
Synthese von p-Anilidotriphenylamin 48
Tetraphenylhydrazin und concentrierte Schwefelsäure . 54
p, p-Dinitrotetraphenylhydrazin 56
Tetratolylhydrazin 58
II. Diarylhydroxylamine 59
A. p-Nitrosodiphenylhydroxylamin 59
B. o-p-Dinitrodiphenylhydroxylamin 61
III. Versuche mit Hilfe der Grignard'schen Reaction . 63
Stickstoffdioxyd und Brombenzolmagnesium 63
Nitrosobenzol und Brombenzolmagnesium 65

Theoretischer Teil.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548315_0034

Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf organische Magnesiumverbindungen erhielt Wieland [1]) in der aliphatischen Reihe unter Uebergang des vierwertigen Stickstoffs in dreiwertigen ββ-Dialkylhydroxylamine:

$$R_2 NOH$$

Die Uebertragung der Reaktion auf die aromatische Klasse, die von Wieland nur flüchtig untersucht worden war, sollte nun genauer studiert werden, in der Absicht, dabei das noch unbekannte ββ-Diphenylhydroxylamin aufzufinden. Bei der Untersuchung der komplizierten Einwirkungsprodukte, die sich durch auffallend intensive Farbeigenschaften auszeichneten, nahm meine Aufmerksamkeit namentlich das grüne Chlorhydrat einer schwer isolierbaren Base in Anspruch.

Inzwischen wuchs das Interesse für das gesuchte Diphenylhydroxylamin, als A. v. Baeyer seine Theorie über die Ursache der Färbung gewisser organischer Verbindungen aufstellte, und dabei dem vom Triphenylcarbinol abgeleiteten Carboniumtypus $(C_6 H_5)_3 C —$ den entsprechenden Azoniumtypus, $(C_6 H_5)_2 N —$, der

[1]) B. 36, 2315 (1903).

sich in seiner einfachsten Form gerade mit dem Diphenylhydroxylamin deckt, an die Seite gab [1]).

Daher unterbrach ich, in der Hoffnung rascher zum Ziel zu gelangen, die in der angegebenen Richtung begonnenen Versuche, und suchte durch direkte Oxydation des Diphenylamins Diphenylhydroxylamin zu erhalten. Indessen führten mich die Versuche nicht zum Ziel, vielmehr erhielt ich das schon bekannte Tetraphenylhydrazin,

$$(C_6H_5)_2N - N(C_6H_5)_2$$

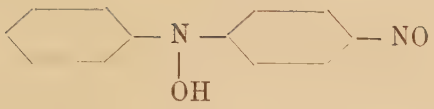
welches von Chattaway und Ingle [2]) aus der Natriumverbindung des Diphenylamins mit Jod nach Art der Diacetbernsteinsäureester-Synthese erhalten worden ist. Diese von den Entdeckern kaum untersuchte Verbindung besitzt im Lichte neuerer Theorien ganz hervorragendes Interesse. Ihr ungesättigter Charakter lässt sie in chemischer Beziehung bei einer Reihe von Reaktionen als Diphenylazyl, $(C_6H_5)_2N$, (halbes Molekül des Tetraphenylhydrazins) erscheinen — dem Triphenylmethyl Gomberg's analog. Dieses Diphenylazyl vermag mit Säureresten zu farbigen Salzen sich zu vereinigen, wie Triphenylmethyl es tut (v. Baeyer's Carbonium- und Azoniumtheorie). Darum ist das Tetraphenylhydrazin zum Mittelpunkt vorliegender Arbeit geworden, ohne dass der Zusammenhang mit dem ursprünglich gestellten Ziel — dem Diphenylhydroxylamin — verloren gegangen wäre. Dieser Zusammenhang, der auch im Verhalten der substituierten Diphenylhydroxylamine, — des Bamberger'schen p-Nitrosodiphenylhydroxylamins [3]) (I) und des neu dargestellten Dinitrodiphenylhydroxylamins (II), —

[1]) B. 38, 569, 583 (1905.)

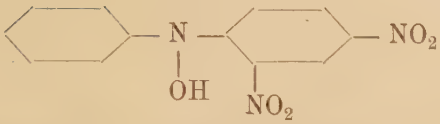
[2]) Journ. chem. Soc. 67, 1090 (1895).

[3]) B. 31, 1513 (1898).

I.



II.



seine Bestätigung findet, baut sich auf auf A. v. Baeyer's

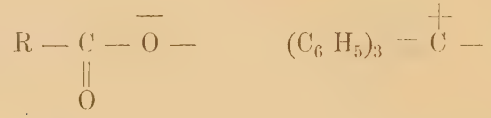
Carbonium- und Azoniumtheorie.

Das unerwartete Auftreten stark farbiger Reaktionsprodukte, wovon schon in der Einleitung Erwähnung getan ist, und das für die ganze Durchführung der vorliegenden Arbeit charakteristisch war, deutete schon von Anfang an auf einen Zusammenhang zwischen dem experimentell Gefundenem und der erwähnten Theorie.

In seiner Carboniumtheorie spricht v. Baeyer seine Meinung über farbige Salze aus, die zuerst von Norris und Sanders [1]), später in ausgedehnter Experimentaluntersuchung von ihm selbst aus Triphenylcarbinolen erhalten worden waren. Diese lebhaft diskutierten Farbsalze, die kaum in einen chinoiden Typus sich einzwängen lassen, fasst v. Baeyer als Carboniumsalze auf. Er nimmt an, dass in den Triphenylcarbinolsalzen der Einfluss der drei Phenylkerne sich im Auftreten der basischen Qualitäten am Kohlenstoff äussert, derart, dass das Triphenylmethyl den Charakter eines positiven Jons erhalten kann. Dass der Einfluss der in anderen Verbindungen so ausgesprochen negativierend

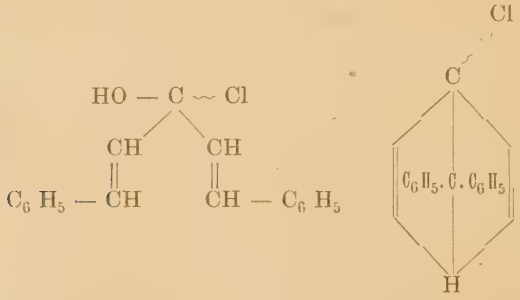
[1]) Am. ch. J. 25, 54 und 25, 117.

wirkenden Benzolkerne, sich hier basicierend ausspricht, lässt sich vielleicht aus dem Effekte der Valenzverteilung erklären. Ebenso, wie in Carbonsäuren, R . COOH, sich der ungesättigte Charakter der CO-Doppelbindung dynamisch in dem aciden Charakter des Hydroxylwasserstoffs äussert, lässt sich auch denken, dass die Valenzreste der drei „ungesättigten" Benzolkerne ihre Energie mit dem Effekt der Basicirung auf das Methankohlenstoffatom übertragen, dass also in den beiden Fällen intramolekularer Beeinflussung ein System mit elektrochemischer Tönung, ein Jon, entsteht:



Die Farbe der so entstehenden Salze führt v. Baeyer auf Grund der Beobachtungen von Hartley auf die cumulative Wirkung der drei Benzolkerne im metallartigen Jon der Carbinolbasen zurück [1]).

[1]) Man könnte vielleicht auch daran denken, dass die Salze der Triphenylcarbinole dieselbe Configuration besitzen, wie diejenigen des Dibenzalacetons:



Die weiter behandelten hypothetischen Farbsalze des

Bei der Uebertragung dieser Anschauungen auf die Reihe der Stickstoffverbindungen setzt v. Baeyer dem Triphenylcarbinol das noch unbekannte ββ-Diphenylhydroxylamin an die Seite. Die Additionsfähigkeit für Säuren muss dieser hypothetischen Substanz abgesprochen werden aus den gleichen Gründen, die beim Triphenylamin die Salzbildung verhindern, doch wird es im Stande sein, dem Triphenylcarbinol analog, mit Säuren Salze zu bilden, in denen nicht eine substituierte Ammoniumgruppe, „sondern eine substituierte Amino-„gruppe die Rolle des Metalls spielt. Nennt man die „in Betracht kommende Valenz Azoniumvalenz und „bezeichnet sie ebenso, wie die Carboniumvalenz mit „einem Zickzackstrich, so gestalten sich die Formeln „der β-Diphenylhydroxylamins, sowie seines Sulfats „folgendermassen:

$(C_6H_5)_2NOH$ $(C_6H_5)_2N \sim O . SO_3H$.

„Es ist möglich, dass dieses Sulfat in der blauen „Lösung enthalten ist, die man erhält, wenn man der „Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefel-„säure ein wenig salpetrige Säure hinzusetzt".

Die Darstellung des Diphenylhydroxylamins selbst ist mir, trotz zahlreicher Versuche, nicht gelungen.

Diphenylhydroxylamins wären als Carboniumsalze den Triphenylcarbinolsalzen folgendermassen anzureihen:

Doch überall, wo die Entstehung dieser Substanz in Gegenwart von Säuren zu erwarten war, traten regelmässig tiefe Färbungen auf. Vor allen Dingen konnte gezeigt werden, dass die tiefen Färbungen, die Tetraphenylhydrazin mit Säuren gibt, wahrscheinlich auf nichts andrem, als auf der Azoniumsalzbildung beruhen.

I. Ueber Tetraphenylhydrazin.

Die Oxydation des Diphenylamins zu Tetraphenylhydrazin.

Die Oxydierbarkeit der Amine ist in der ungesättigten Natur des Stickstoffs begründet, und besteht in ihrer ersten Phase in der Addition des Sauerstoffs an den Stickstoff. Doch sind diese Additionsprodukte, — Aminoxyde oder durch Isomerisierung aus ihnen entstehende Hydroxylamine, — nur unter Verwendung bestimmter Oxydationsmittel zu fassen. Diese Oxydationsmittel sind Wasserstoffsuperoxyd und Carosche Säure: so geht Dipropylamin und Diaethylamin mit Wasserstoffsuperoxyd in Dipropylhydroxylamin resp. Diaethylhydroxylamin über, — die einzigen Fälle, wo die Ueberführung eines sekundären Amins in das entsprechende Hydroxylamin ausgeführt ist. Bei der Anwendung anderer Oxydationsmittel geht die Reaktion weiter, indem entweder die Moleküle unter Abspaltung eines Restes zerfallen oder sich unter sich kondensieren, wie ich dies beim Diphenylamin beobachtet habe.

Diphenylamin ist sehr leicht oxydabel. Da sein Wasserstoffatom zu Hydroxylgruppe oxydiert werden sollte, so wurde zuerst Carosche Säure [1]) angewandt. Dabei entstanden ölige braunrot gefärbte Produkte, die in konzentrierter Schwefelsäure mit prächtig blauer Farbe sich lösten. Doch konnte kein krystallisiertes Reaktionsprodukt isoliert werden, und gerade dieser Umstand spricht dafür, dass hier nicht Tetraphenylhydrazin, das sich leicht isolieren lassen sollte, die Ursache der Färbung ist. Das mit anderen Oxydationsmitteln inzwischen aus Diphenylamin erhaltene Tetraphenylhydrazin hat meine Aufmerksamkeit von dieser Reaktion, welche weiterer Verfolgung bedarf, abgelenkt.

Die Oxydation des Diphenylamins zu Tetraphenylhydrazin ist mir zuerst mit Hilfe von Bleisuperoxyd in indifferentem Lösungsmittel gelungen, — nach einer Methode, die Willstätter mit so schönem Erfolg bei seinen Chinonarbeiten benutzt hat. Nachher erwies sich, dass die Oxydation bedeutend besser mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung gelingt. Schon früher hat Bandrowsky [2]) diese Reaktion zu verwirklichen gesucht, von der richtigen Voraussetzung ausgehend, dass ebenso wie primäre aromatische Amine bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Azoverbindungen übergehen, Diphenylamin vollständig substituiertes Hydrazin liefern müsse. Er oxydierte aber das Diphenylamin zu heftig mit alkalischem Permanganat auf dem Wasserbade, und erhielt darum lediglich ein Produkt, das nach tiefgehender Zersetzung eines Teiles vom

---

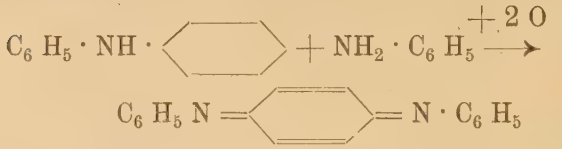
[1]) Vergleiche auch Uschakoff C. I, 342 (1906), C. I, 406 (1907).

[2]) Monatsh. 7, 375.

Diphenylamin sich bildet. Es ist das sogenannte Diphenylazophenylen, das Dianil des Chinons,

$$C_6H_5N = C_6H_4 = N \cdot C_6H_5,$$

und es bildet sich blos in geringen Mengen (7% des angewandten Diphenylamins). Was den Mechanismus dieser Reaktion anbelangt, so ist sie jedenfalls auf eine auch von mir beobachtete teilweise Verbrennung des Diphenylamins zu Kohlendioxyd und Isonitril, $C_6H_5 - N = C$, zurückzuführen, wobei also ein Benzolkern bis auf den Rest des Methylen-Kohlenstoffatoms zerstört wird. Durch Hydrolyse entsteht daraus Anilin, das mit einem intakten Diphenylaminmolekül zu Chinondianil zusammenoxydiert werden kann:



Bei der Oxydation des Diphenylamins mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung unter den im Experimentellen Teil angegebenen Bedingungen entsteht Tetraphenylhydrazin in guter Ausbeute (70% des angewandten Diphenylamins). Es ist schwierig den Vorgang klar zu deuten, denn in dem eventuell aufzustellenden Schema:

$$(C_6H_5)_2\ddot{N}H \xrightarrow{+O} (C_6H_5)_2NH \longrightarrow (C_6H_5)_2NOH$$
$$\|$$
$$O$$

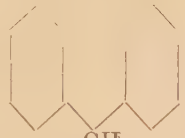
und dann mit intakten Diphenylamin

$$(C_6H_5)_2NOH + HN(C_6H_5)_2 \xrightarrow[-H_2O]{} (C_6H_5)_2N - N(C_6H_5)_2,$$

entzieht sich die Kondensierbarkeit des Diphenylhydroxylamins mit Diphenylamin, solange das Diphenylhy-

droxylamin nicht bekannt ist, jeder Prüfung. Soviel steht aber fest, dass der Vorgang primär als Addition des Sauerstoffs an den Stickstoff zu denken ist. Würde man nämlich die Oxydation als direkte Wegnahme des Wasserstoffs auffassen, so sollte Carbazol leichter oxydabel sein als Diphenylamin, ebenso wie Fluoren, zum Unterschied von Diphenylmethan, leicht bewegliche Wasserstoffatome besitzt und darum leicht zu Diphenylenaethen oxydiert werden kann. In Wirklichkeit ergab der Versuch die Oxydation des Diphenylamins auf Carbazol zu übertragen ein negatives Resultat: Nach 50stündigem Schütteln mit Bleidioxyd wurde die Substanz nahezu völlig unverändert zurückerhalten. In konzentrierter Schwefelsäure entsteht zwar mit einem grossen Ueberschuss von Nitrit Grünfärbung, aber gegen Permanganat verhält sich Carbazol vollkommen gesättigt. Beim Stickstoff liegen also die Verhältnisse in Bezug auf Reaktionsfähigkeit gerade umgekehrt, wie bei den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen. Während nach den Untersuchungen Thiele's die Methylengruppe im Diphenylmethan nicht reaktionsfähig ist, enthält das Diphenylamin eine stark reaktive Imingruppe. Der ausgesprochen beweglichen Methylengruppe des Fluorens [1]) steht das passive Verhalten des Carbazols gegenüber.

Diphenylamin;



Diphenylmethan;

[1]) B. 33, 852, (1900).

Carbazol;

Fluoren;

Diese Verhältnisse stehen vollkommen im Einklang mit der Thiele'schen Betrachtung der Affinitätswerte. Die Reaktionsfähigkeit des Stickstoffs, die nach den Ausführungen Vorländers [1]) in seinem ungesättigten (dreiwertigen) Zustand ihre Ursache hat, ist bedeutend, wenn die freien Valenzen nicht zur intramolekularen Compensation freier Partialaffinität gebraucht werden; sie sinkt herab, wenn dies, wie beim Carbazol, der Fall ist. Aus dem gleichen Grunde sind auch die Säureamide (mit starker Partialvalenz in den Acylgruppen) am Stickstoff gesättigte Verbindungen.

Wenn also die Oxydationsversuche am Carbazol negative Resultate ergaben, so sollte dafür Ditolylamin zu Tetratolylhydrazin nach derselben Methode, wie Diphenylamin zu Tetraphenylhydrazin, oxydiert werden können. Doch ist p-Ditolylamin gegen Oxydationsmittel viel beständiger als Diphenylamin, und besonders auffallend ist, dass Ditolylamin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst mit wenig salpetriger Säure absolut keine Färbung gibt. Die Ursache liegt in der grösseren Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, die

[1]) B. 34, 1637 (1901); Vergleich auch Willstätter, B. 28, 2280 (1895), 27, 2353 (1904).

in saurer Lösung noch gesteigert ist [1]), weil Schwefelsäure dem Stickstoff im stärker basischen p-Ditolylamin seine ungesättigte Natur nimmt. Das nach der Methode von Chattaway und Ingle [2]) aus Ditolylamin und Jod dargestelltes Tetratolylhydrazin löst sich dagegen mit äusserst starker blauvioletter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, und unterscheidet sich darin von Tetraphenylhydrazin nicht.

Ein weiterer Versuch zur Darstellung des Diphenylhydroxylamins gründet sich auf das wasserähnliche Verhalten der sekundären Amine gegen das Grignard'sche Reagens:

$$R_2 NH + R' Mg J = R' H + R_2 N Mg J.$$

Demnach entsteht in der Lösung des Aethylmagnesiumjodids bei Zugabe des Diphenylamins unter Aethanentwickelung die Verbindung $(C_6 H_5)_2 N Mg J$. Durch diese Lösung wurde nun in der Absicht, Sauerstoff zwischen Stickstoff und Magnesium einzuzwängen, ein trockener Luftstrom geleitet, wobei die Flüssigkeit sich tiefblaugrün färbte. Aus der Reaktionsflüssigkeit wurde neben viel unverändertem Diphenylamin wiederum lediglich Tetraphenylhydrazin isoliert, das sich also auf einem Umweg schon durch die Wirkung des Luftsauerstoffs aus Diphenylamin bildet.

---

[1]) Soc. 67, 1091.

[2]) Auch hier äussert sich der Basicitätssteigender Einfluss der p-Stellung, wie er sich im Potenzgesetz A. v. Baeyer's ausspricht. B. 35, 3013 (1902).

Tetraphenylhydrazin.

Am auffallendsten waren bei einer Verbindung von der Konstitution des Tetraphenylhydrazins die intensiven Färbungen, die sie mit Säuren gab. Konzentrierte Schwefelsäure ruft im ersten Moment eine violette Färbung hervor, die sofort tiefblau wird, wässrige Salzsäure färbt sich ebenfalls intensiv blau, während die Lösung in Eisessig bei kurzem Erwärmen erst grün und dann rotviolett wird. Das Studium dieser Farblösungen zeigte nun, dass die Färbung stets auf eine Spaltung des Moleküls an der Stickstoffbindung zurückzuführen ist; es wurde stets die eine Hälfte als Diphenylamin erhalten, während die andere in amorphe und harzige, nicht untersuchbare Produkte überging. Daraus geht hervor, dass die Zerlegung des Tetraphenylhydrazins, die die Farbstoffbildung veranlasst, stets eine Hydrolyse zur Voraussetzung hat, bei der auf der einen Seite Diphenylamin auftritt, während auf der anderen ein Rest $(C_6 H_5)_2 NR$ (R = Säurerest) entstehen muss.

$$\begin{array}{l|l} (C_6 H_5)_2 N — & — N (C_6 H_5)_2 \\ H & OH \text{ oder } R \end{array}$$

Wir treffen also hier zum ersten Mal das hypothetische Diphenylhydroxylamin oder ein Säurederivat von ihm im Zusammenhang mit starken Färbungen. Dass das primäre Spaltungsstück in irgend einer Weise die Ursache der Färbung ist, zeigte ein Versuch mit wasserfreiem Chlorwasserstoff. Gibt man zu der ben-

zolischen Lösung von Tetraphenylhydrazin ätherische Salzsäure, so tritt momentan eine intensiv blaugrüne Färbung auf. Gleichzeitig kommen blättrige Krystalle zur Abscheidung. Die Lösung entfärbt sich nach einigem Stehen vollkommen. Der Niederschlag besteht aus Diphenylaminchlorhydrat, und in der Lösung befindet sich ein Körper

$$(C_6H_5)_2N\,C_6H_4\,NH\,C_6H_4\,Cl$$

dessen Konstitution bis auf die Stellung des im Kerne befindlichen Chlors sichergestellt ist. Dieser Körper muss als Umsetzungsprodukt des primär durch die Spaltung des Tetraphenylhydrazins entstandenen Diphenylchloramins

$$(C_6H_5)_2N\,\overline{|Cl\quad H}\,C_6H_4\,NCl\,C_6H_5$$

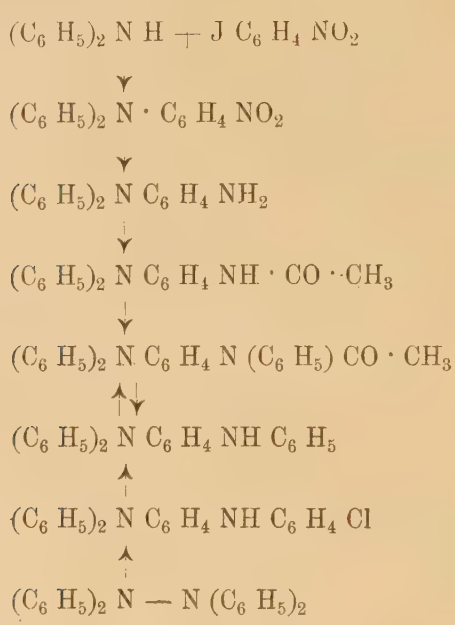
mit nachträglicher Wanderung des Chlors vom Stickstoff in den Kern gedacht werden.

In sehr gutem Einklang mit dieser Auffassung stehen die Mengenverhältnisse der bei der Reaktion entstehenden Produkte, die zu folgender Formulierung der Reaktion führen:

$$2\,(C_6H_5)_2N - N\,(C_6H_5)_2 + 3\,HCl =$$
$$2\,(C_6H_5)_2NH \cdot HCl + (C_6H_5)_2N\,C_6H_4\,NH\,C_6H_4\,Cl.$$

Die Erkennung des ? Chlor-p-Anilidotriphenylamins als solches bot einige Schwierigkeiten, da die Substanz erst nach längeren Bemühungen krystallisiert erhalten wurde. Ihre Acetylierung führte zum Nachweis eines typischen Wasserstoffatoms. Von Wichtigkeit war ihre Enthalogenisierung, da die Struktur des enthalogenisierten Produkts durch die Synthese sichergestellt wurde. Hiermit aber ist auch die Struktur des ursprünglichen Körpers bis auf die fragliche Stellung des

Chlors festgelegt. Aus folgender Tabelle ersieht man den Strukturbeweis:



Die Entstehung des Chloranilidotriphenylamins aus Tetraphenylhydrazin kann nur über Diphenylchloramin gedacht werden, und man käme hiermit in die Versuchung im Anschluss an die Hypothese von Adolf v. Baeyer dem Diphenylchloramin als Zwischenprodukt die vorübergehende Färbung zuzuschreiben.

Auch bei der Einwirkung von wasserfreien Chlor und Brom auf Tetraphenylhydrazin konnten die erwarteten Halogenamine beziehungsweise Azoniumhalogenide nicht gefasst werden; ihre Entstehung durch Spaltung der Stickstoffbindung erwies sich aber evident aus der sofort auftretenden dunkelgrünen Färbung der Lösung.

Hieran anschliessend wurden Versuche zur Darstellung der Chloramine unternommen. Doch bilden

sich bei der Behandlung von Diphenylamin mit Unterchloriger Säure lediglich im Kern chlorierte Produkte.

Es wurden nun Versuche unternommen die vermuteten farbigen Salze festzuhalten, also die Wanderung des Halogens vom Stickstoff in den Kern zu verhindern. Die Spaltung des Tetraphenylhydrazins wurde zu dem Zwecke in Gegenwart von Zinkchlorid ausgeführt, welches mit Diphenylchloramin zu einem Doppelsalz sich vereinigend, es zur Abscheidung brachte und vor der Umlagerung schützte. Die Spaltung wurde nicht, wie oben, mit Salzsäure, sondern mit Chlor ausgeführt, um das Doppelsalz nicht mit Diphenylaminchlorhydrat zu verunreinigen. Auf diese Weise entstand ein dunkelblaugrünes, krystallinisches, allerdings nicht analysenreines Doppelsalz, welches in konzentrirter Schwefelsäure mit genau derselben blauen Farbe löslich ist, welche auf Zusatz eines Oxydationsmittels zur Lösung von Diphenylamin in konzentrirter Schwefelsäure entsteht. —

Die eben erwähnte Farbreaktion, die in der qualitativen Analyse zum Nachweis der Salpeter- und salpetrigen Säure dient, war ihrer Ursache nach bisher unbekannt. Sie ist, wie aus dem Dargelegtem ersichtlich, in ihrer ersten Phase darauf zurückzuführen, dass das Diphenylamin dimolekular zu Tetraphenylhydrazin oxydiert wird, das sich durch diese auffallende Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure auszeichnet. Zur Aufklärung der Diphenylaminreaktion ist hiermit dasselbe getan, was v. Pechmann zur Aufklärung der Bülow'schen Reaktion beigebracht hat. v. Pechmann zeigte nämlich [1]), dass die Färbung, welche das Phenylhydrazon des Benzaldehyds $C_6 H_5 . CH = N — NH . C_6 N_5$, in

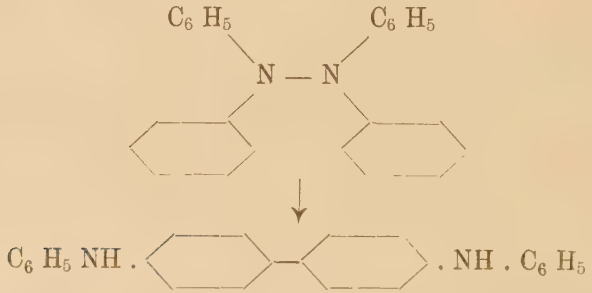
[1]) B. 26, 1045 [1893].

konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Eisenchlorid gibt, darauf zurückzuführen ist, dass dieser Körper dimolekular zu Tetrazon oxydiert wird, welchem auch die auffallende Eigenschaft zukommt mit konzentrierter Schwefelsäure Färbung zu geben.

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH = N \quad N = CH . C_6H_5 \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5 . N - N . C_6H_5 \end{array}$$

Benzidinumlagerung des Tetraphenylhydrazins.

Ausser der Spaltung unter Bildung des blauen Farbstoffs erleidet das Tetraphenylhydrazin durch Säuren noch eine andere Veränderung. In ganz untergeordneten Mengen unter dem Einflusse des Chlorwasserstoffs, wird es durch Schwefelsäure in Mengen bis auf 60% in einer nebenhergehenden Reaktion zum N, N' Diphenylbenzidin umgelagert.



Kadiera hat das Diphenylbenzidin durch Oxydation von Diphenylamin mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme erhalten[1]) und fasst den Vorgang als direkte Oxydation in p-Stellung auf.

$$C_6H_5 - NH\,C_6H_4 \,|\, H \qquad H \,|\, C_6H_4 . NH . C_6H_5$$

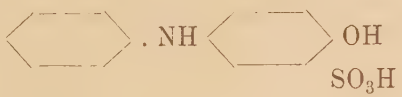
[1]) B. 38, 3575 [1905].

Da nun Diphenylamin mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 180—200 neben Schwefeldioxyd die gleiche tiefblaue Färbung gibt, wie durch andere Oxydationsmittel in der Kälte, und da der erste Angriff bei Oxydationen am Stickstoff erfolgt, so ist es auch hier wahrscheinlicher, dass der Weg zum Diphenylbenzidin über das Tetraphenylhydrazin führt. Dass in unserem Falle das Benzidin nicht durch Oxydation von mitgebildetem Diphenylamin entstanden ist, zeigte ein Kontrollversuch: Diphenylamin verändert sich in drei Tagen mit Schwefelsäure in der Kälte nicht.

Ich hoffte einen Einblick in den Mechanismus der Benzidin-Umlagerung dadurch zu gewinnen, dass ich einen Vesuch anstellte, die beiden möglichen Spaltungsstücke des Tetraphenylhydrazins, Diphenylamin und p. Oxydiphenylamin[1]) (aus primär entstandenem Diphenylhydroxylamin durch Umlagerung hervorgegangen), mit konzentrirter Schwefelsäure zum Benzidin zu vereinigen.

$$C_6H_5NHC_6H_4\,|\,H \qquad HO\,.\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,C_6H_5$$

Dabei wurde aber keine Spur Diphenylbenzidin gebildet, das Diphenylamin beteiligte sich garnicht an der Reaktion, während Oxydiphenylamin in eine schön krystallisierte Sulfosäure



verwandelt wurde.

[1]) Es sei bei dieser Gelegenheit auf die abnorm erscheinende Tatsache hingewiesen, dass (das saure) p. Oxydiphenylamin sich im Gegensatz zum Diphenylamin in verdünnten Säuren löst (basischer Einfluss des Sauerstoffs).

Beziehungen des Tetraphenylhydrazins zum „Triphenylmethyl“.

Tetraphenylhydrazin wird auch durch Phenol beim Erhitzen auf dem Wasserbade gespalten. Eine Hälfte findet sich dann als Diphenylamin vor, die andere geht in einen hoch schmelzenden Körper über. Dieser wurde nicht krystallisiert erhalten, doch lässt seine Löslichkeit in Alkalien vermuten, dass hier in unreiner Form p-Oxytriphenylamin vorliegt. Auch Acetessigester, Anilin und Essigsäureanhydrid spalten beim Erwärmen aus Tetraphenylhydrazin Diphenylamin ab, während die Hälfte des Moleküls in nicht fassbare Produkte verwandelt wurde. Reduktionsmittel addiren ihren Wasserstoff ebenfalls zwischen den Stickstoffatomen unter Diphenylaminbindung. Aus diesen Versuchen, ebenso wie aus dem Verhalten des Tetraphenylhydrazins gegen warmen Eisessig, Schwefelsäure und vor allen Dingen gegen Chlorwasserstoff geht hervor, wie locker die beiden Stickstoffatome im Tetraphenylhydrazin gebunden sind.

Wir sehen also, dass ebenso wie beim Kohlenstoff auch in der Stickstoffreihe die vollständige Substitution der einfachsten Kette, des Hydrazins, mit Phenylresten ein sehr unbeständiges Molekül schafft, das im allgemeinen stets hälftige Reaktionsprodukte liefert, also ganz analog wie beim Hexaphenylaethan, das uns bei allen Veränderungen stets in der Form des „Triphenylmethyls“ entgegentritt.

Für die eigenartigen Valenzverhältnisse des Stickstoffs ergeben sich aus meinen Beobachtungen insofern

nicht unwichtige Schlüsse, als wir uns jetzt vielleicht vom Wesen des bivalenten Zustands im Stickoxyd eine gewisse Vorstellung machen können. Es scheint, dass der Sauerstoff in noch höherem Maasse, als die totale Phenylsubstitution einer Bindung von Stickstoffatomen entgegenwirkt, sodass hier der Komplex ON—NO überhaupt nicht mehr existenzfähig ist. Wir kommen damit zu folgender Reihe, in der die Haftenergie der beiden Stickstoffatome successive abnimmt:

$NH_2 — NH_2$ $(C_6H_5)_2N — N(C_6H_5)_2$ NO

ähnlich beim Kohlenstoff:

$CH_2 = CH_2$ $(C_6H_5)_3C — C(C_6H_5)_3$ CO

Die Nitrierung des Tetraphenylhydrazins.

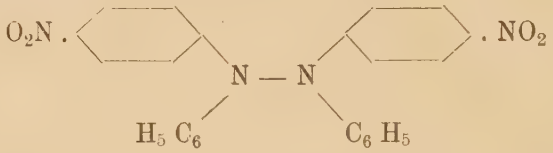
Auffallenderweise gab ein Versuch die Sprengung der beiden Stickstoffatome durch Stickstofftetroxyd zu bewirken und so das noch nicht bekannte Diphenylnitramin zu gewinnen

$$(C_6H_5)_2N . NO_2$$

nicht das erwartete Resultat; es trat vielmehr mit beispielloser Leichtigkeit momentan symmetrische Nitrierung zweier p-Stellen ein. Daraus geht hervor, dass die Benzolkerne im Tetraphenylhydrazin zum Teil ihren aromatischen Charakter verloren haben und dass, falls sich der Addend aus Gründen, die vielleicht elektrochemischer Natur sind, zur Sprengung nicht eignet, er von den Benzolkernen aufgenommen wird. Wenn also das System des Hydrazins erhalten bleibt, tritt die

Reacktionsfähigkeit der Verbindung in den Benzolkernen in Erscheinung. Daraufhin deutet auch die Beobachtung, dass Tetraphenylhydrazin gegen Permanganat sich nicht als vollkommen gesättigt erwies.

Das Nitroderivat des Tetraphenylhydrazins, das p-Dinitrotetraphenylhydrazin



ist ein prachtvoll krystallisierender Körper, der sich in seinem Verhalten der Muttersubstanz anschliesst. Es gibt mit konzentrierter Schwefelsäure, nicht aber mit anderen Säuren intensive Färbung und wird durch Reduktionsmittel glatt in zwei Moleküle p-Amidodiphenylamin

$$p\ NH_2 . C_6 H_4 NH C_6 H_5$$

verwandelt. Bei der Einwirkung eines Ueberschusses von Stickstoffdioxyd entstehen höhere Nitrierungsprodukte.

Die Färbungen, die Tetraphenylhydrazin mit Säuren gibt, erklären sich, wie oben gezeigt wurde, wahrscheinlich, dadurch, dass 1. Tetraphenylhydrazin hydrolytisch in Diphenylamin und Diphenylhydroxylamin gespalten wird, und 2. dass das Diphenylhydroxylamin

mit Säuren gefärbte Säurederivate gibt, den Azoniumsalzen v. Baeyers entsprechend. Die weitere Bestätigung der ersten Annahme brachten neuerdings Franzen und Zimmermann[1]) indem sie zeigten, dass Diphenyldibenzylhydrazin durch Kochen mit verdünnten Säuren entsprechende Hydrolyse erleidet. Die weitere Bestätigung der zweiten Annahme zeigt der Umstand, dass die substituierten Diphenylhydroxylamine mit konzentrierter Schwefelsäure charakteristische, intensive Färbungen geben, die vollkommen denen des hypothetischen Diphenylhydroxylamins selbst entsprechen, und die bei der Zerlegung durch Wasser die unveränderten Hydroxylamine zurückgeben. Davon handelt das folgende Kapitel.

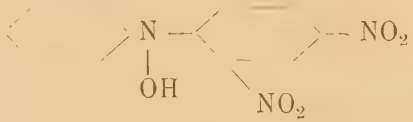
II. Diarylhydroxylamine.

Auf der Suche nach anderen experimentellen Möglichkeiten zur Darstellung des Diphenylhydroxylamins, zog ich auch ein Derivat der gesuchten Verbindung heran, das E. Bamberger[2]) durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Nitrosobenzol erhalten hat, das p-Nitroso-diphenylhydroxylamin. p . ON . C_6H_4 . N(OH) . C_6H_5, entstanden durch aldolartige Vereinigung zweier Moleküle. Die Konstitution dieser Verbindung, die den Charakter einer ziemlich starken Säure besitzt, hat ihr Entdecker mit seinen Schülern einwandfrei

[1]) B. 39, 2566 [1906].
[2]) B. 31, 1513 [1898].

festgelegt. Ich wollte nun zuerst den noch unbekannten Methylkörper darstellen, an ihm die Nitrosogruppe reduzieren, über die Diazoverbindung den Stickstoff entfernen und dann die Methylgruppe wieder abspalten. Allein schon in den ersten Stadien der Ausführung scheiterte der Versuch, indem die Methylverbindung — gegen Säuren und Alkalien ziemlich beständig — durch die gelindesten Reduktionsmittel die Methylgruppe verlor und in p-Amidodiphenylamin überging.

Dieses Verhalten entspricht nicht der angenommenen Konstitution eines methylierten Hydroxylamins p $ON \cdot C_6 H_4 N(OCH_3) C_6 H_5$, es erinnert vielmehr an die leichte Reduzierbarkeit der Chinone und verstärkt gewichtige Zweifel, die sich gegen die angeführte Formulierung der salzartigen Derivate des Bamberger'schen Körpers erheben. Vor allem muss es höchst auffallend erscheinen, dass die Substitution durch zwei Phenylgruppen dem Hydroxylwasserstoffatom im Hydroxylamin ausgesprochene Jonisationsfähigkeit, dem Molekül den Charakter einer Säure verleihen soll, ein Einfluss, der beim Kohlenstoff, in der analogen Reihe des Triphenylcarbinols, in keiner Weise zu entdecken ist. Ausserdem hätte sich das von mir dargestellte und untersuchte Dinitrodiphenylhydroxylamin



von dem sich ebenso, wie vom Nitrosokörper, stark gefärbte Salze ableiten, ebenfalls methylieren lassen müssen, was aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist.

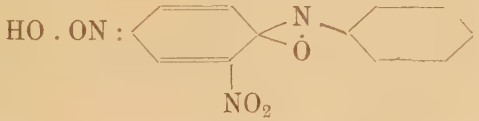
All' diese berührten Momente finden ihre Erklärung, wenn man annimmt, dass das p-Nitrosodiphenyl-

hydroxylamin eine Pseudosäure ist, die sich bei der Salzbildung in eine chinoide aci-Form

oder

umlagert; die davon abgeleitete Konstitution des Methylkörpers erklärt ganz einfach — aus seiner chinoiden Natur — den leicht erfolgenden Uebergang in p-Amidodiphenylamin.

Das Gleiche gilt für die Salzbildung des Dinitrodiphenylhydroxylamins; hier leiten sich die Salze von einer chinoiden Nitronsäure der Form



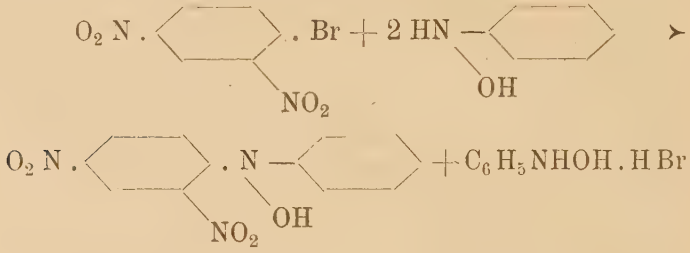
ab, und wir verstehen leicht, dass die Methylierungsversuche unter gewöhnlichen Bedingungen hier versagen.[1])

Für die Richtigkeit der Konstitution des freien p-Nitroso-diphenylhydroxylamins konnte ich den Argumenten Bambergers ein weiteres, wichtiges beifügen, indem ich zeigen konnte, dass beim Kochen mit Säuren oder Alkalien die Verbindung teilweise rückwärts in Nitrosobenzol gespalten wird.

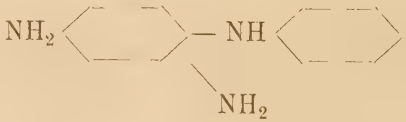
[1]) Vergl. Hantsch, B. 39, 1073 (1906).

Ueber o, p-Dinitro-diphenylhydroxylamin.

Diese Verbindung wurde durch Umsetzung von Bromdinitrobenzol (1, 2, 4) mit Phenylhydroxylamin erhalten. Jedoch verläuft die Reaktion keineswegs nach der einfachen Gleichung



sondern das überschüssige, zur Bindung des Bromwasserstoffs nötige, Phenylhydroxylamin wird durch das gebildete Dinitrodiphenylhydroxylamin auffallender Weise reduziert, sodass sich der abgespaltene Bromwasserstoff an Anilin gebunden vorfindet. Als drittes Reaktionsprodukt erhält man (neben stark gefärbten Harzen) durch teilweise Umsetzung des gebildeten Anilins mit Brom-dinitrobenzol das benannte Dinitro-diphenylamin. Die Konstitution des Dinitrodiphenylhydroxylamins wurde durch glatte Reduktion zum 2 . 4 Diamidodiphylamin



festgelegt.

Die Umlagerung in die aci-Form erfolgt leicht schon durch Soda und Ammoniak unter Bildung tief-

rot gefärbter Salze, die zum Teil hydrolytisch gespalten sind; denn auch bei einem Ueberschuss von Alkali kann man der wässrigen Lösung einen Teil der freien Säure (in ihrer Pseudoform) durch Aether entziehen.

p-Brom-nitrobenzol tritt auch nach vielstündigem Kochen nicht mit Phenylhydroxylamin in Wechselwirkung; auch ein Zusatz von Lithiumjodid[1]) leitete die Reaktion nicht ein. Dagegen verhält sich Pikrylchlorid, das wegen der grossen Aehnlichkeit nicht weiter untersucht wurde, wie Bromdinitrobenzol.

Verhalten gegen Säuren.

Die beschriebenen sekundären, aromatischen Hydroxylamine unterscheiden sich von den primären durch die Unbeweglichkeit der Hydroxylgruppe bei der Berührung mit Säuren; die Amidophenol-Umlagerung des Phenylhydroxylamins konnte hier nicht beobachtet werden. Dagegen geben sie mit konzentrierter Schwefelsäure charakteristische, intensive Färbungen — der Nitrosokörper eine blutrote, der Dinitrokörper eine violette —, die vollkommen denen des hypothetischen Diphenylhydroxylamins selbst entsprechen. Von Wichtigkeit ist, dass aus diesen gefärbten Lösungen die Hydroxylamine unverändert wieder gewonnen werden können, des weiteren auch, dass sich die Bildung des Dinitrodiphenylhydroxylamins auch von Dinitrodiphenylamin aus nachweisen lässt: Durch Kochen mit Bleisuperoxyd in Benzollösung lässt sich Dinitrodiphenylamin teilweise zu einer in Alkalien unlöslichen Verbindung

[1]) Wohl, B. 39, 1951 (1906).

— dem nicht isolierten Hydrazin — oxydieren, die mit konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Färbung des Hydroxylamins gibt; und das Vorhandensein des Dinitrodiphenylhydroxylamins in dieser gefärbten Lösung kann bei Zusatz von Alkali an der Bildung des stark gefärbten Alkalisalzes erkannt werden. Es vollzieht sich also hier der gleiche Prozess wie bei der Oxydation des Diphenylamins, wo die intermediäre Bildung des Tetraphenylhydrazins und die Spaltung an der Stickstoffbindung als Grundlagen der bekannten Farbreaktion erkannt worden sind. Uebrigens kann man die Diphenylamin-Reaktion direkt auf das Dinitroderivat übertragen, indem seine orangegelb gefärbte Lösung in konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz von Nitrit oder Bleisuperoxyd sofort in die tiefviolette des Hydroxylamins verwandelt wird.

Die Neigung zur Bildung gefärbter Verbindungen beim Zusammenbringen mit Säuren beschränkt sich bei den untersuchten substituierten Diphenylhydroxylaminen auf die Verbindung mit konzentrierter Schwefelsäure; Salzsäure und Eisessig geben keine Färbungen.

Salzbildung der entsprechenden Diphenylamine.

Anhangsweise soll dieses Thema hier kurz besprochen werden: p-Nitroso- und 2.4-Dinitro-Diphenylamin weisen für die Salzbildung ähnliche Verhältnisse auf, wie die zugehörigen Hydroxylamine. Auch hier ist ein Uebergang in eine chinoide Säureform möglich, der beim Nitroso-Diphenylamin schon beim Zusammenbringen mit starken, wässrigen Alkalien erfolgt[1]);

[1]) Ikuta, Ann. d. Chem. 243, 275.

seine Salze leiten sich vom Anil des Chinonoxims ab[1]).

Dagegen lässt sich Dinitrodiphenylamin nicht ohne weiteres zur Salzbildung herbei: Hier erfolgt die Isomerisation erst durch alkoholisches Kali zu einem blutroten Kaliumsalz, das aber durch Wasser wieder hydrolytisch zerlegt wird. Mit einem Ueberschuss von Alkali kann man dieses Salz, dem sicherlich die Konstitution

zukommt, in krystallisierter Form erhalten. Es erscheint in prächtigen, bronzeglänzenden Blättchen, die in Alkohol und Essigester mit tiefroter Farbe löslich sind, durch Spuren von Wasser aber sofort wieder gespalten werden. Bemerkenswert ist hier die geringe Acidität der aci-Nitroverbindung gegenüber dem Chinonoxim, die wohl mit der grösseren Bildungstendenz der Oximgruppe in chinoiden Systemen zusammenhängt.

---

[1]) Vergl. Wohl, B. 36, 41,36 (1903).

Experimenteller Teil.

I. Tetraphenylhydrazin.

Die Oxydation des Diphenylamins mit Bleidioxyd.

15 g Diphenylamin in einem halben Liter trockenen Benzols gelöst, werden zwei Tage lang mit 20 g Bleidioxyd geschüttelt. Die filtrierte, gelbbraun gefärbte Lösung wird im Vacuum bei 30° eingedampft und hinterlässt so eine rotbraune, schmierige, nach Isonitril riechende Masse. Mit Aether-Alkohol digeriert, wird sie bald kristallinisch und, einmal aus heissem Alkohol umkristallisiert, ziemlich rein. Der von den englischen Chemikern empfohlenen Reinigungsmethode mit Chloroform, die stets ein grüngefärbtes Präparat lieferte, zog ich für die Analysensubstanz mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol vor. Schmp. 144° (Chattaway und Ingle: 147°). Die Eigenschaften stimmten mit den Angaben der englischen Chemiker überein.

0,1720 g Sbst. 0,5378 g CO_2, 0,0967 g H_2O. —
0,1670 g Sbst. 12,7 ccm N (17°, 725 mm).

$C_{24}H_{20}N_2$. Ber. C 85,65 H 6,00 N 8,36
Gef. C 85,27 H 6,25 N 8,44

Die Oxydation des Diphenylamins mit Permanganat.

Die Oxydation des Diphenylamins mit Permanganat ergibt das Tetraphenylhydrazin rascher, reichlicher und reiner, als die Oxydation mit Bleidioxyd. 10 g Diphenylamin in 100 g reinem über Kaliumcarbonat getrockneten Aceton gelöst, werden innerhalb 2 Stunden mit 19 g feingepulvertem Kaliumpermanganat portionenweise versetzt. Die Temperatur hält man dabei durch zeitweise Kühlung innerhalb 15—20°. Vom Braunstein wird auf einer Nutsche abgesaugt, wobei man sofort ein klares Filtrat erhält. Der Braunstein hält ziemlich viel Tetraphenylhydrazin zurück und muss darum mit Chloroform, worin die Verbindung spielend löslich, ausgezogen werden. Den Chloroformauszug stellt man zur Seite. Die schwach gelbbraune Lauge wird auf dem Wasserbade stark eingeengt; der beim Erkalten zur Abscheidung kommende Kristallkuchen abgesaugt, und mit Aceton bis zum Aufhören der Färbung nachgewaschen. Die Lauge wird mit dem Chloroformauszug des Braunsteins vereinigt und beide zusammen verdampft. Der Rest enthält Schmieren, die durch Digerieren mit Aether in Lösung gebracht werden. Man saugt ab und bringt nun durch wiederholtes Waschen mit Aceton auf dieselbe Reinheit, wie die erste Kristallisation. Beide vereinigte Fraktionen werden aus Benzol umkristallisiert und schmelzen dann bei 136°. Nochmaliges Umkristallisieren aus Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 147° (Chattaway und Ingle: 147°). Identifiziert wurde das Präparat durch die Mischprobe. Die Ausbeute am Rohprodukt beträgt 7 g = 70%.

Um rasch in den Besitz grösserer Mengen Tetraphenylhydrazins zu kommen, gebrauchte ich käufliches Aceton, ohne es vorher zu reinigen, und oxydierte mit gleichem Erfolg 300 g rohes Diphenylamin in einer Portion innerhalb 3 Stunden. Dabei beobachtete man anfangs nur mässige Reaktionswirkung, bis etwas Braunstein gebildet ist, der die Oxydation katalytisch anzuregen scheint. Wenn etwa $^3/_4$ vom Permanganat (230 g) verbraucht sind, hält sich die Farbe länger und die Reaktionswärme verschwindet fast ganz. Man setzt dann nur mehr 20 g Permanganat zur Zerstörung gebildeter Schmieren zu, und verarbeitet dann die Lösung weiter. Beim Verdampfen des Acetons scheidet sich das Tetraphenylhydrazin schon in der Hitze in schönen Kristallen ab. Es ist noch zu bemerken, dass je höher die Temperatur bei der Oxydation steigt, desto stärker der Isonitrilgeruch auftritt und desto grösser die Carbonatmenge im Braunstein ist, die sich beim Uebergiessen des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure durch die Stärke des Aufbrausens kund gibt. Man kann nach dieser Methode ohne grosse Mühe in zwei Tagen einige Hundert Gramm reinen Präparats darstellen. Die Benzollauge, aus der man das Rohprodukt umkristallisiert hat, — man erhält die Hälfte von der gelösten Substanz — muss im Vacuum auf circa $^1/_4$ ihres Volumens eingedampft werden und gibt dann noch weitere 20%.

Tetraphenylhydrazin bildet farblose intensiv glänzende Kristalle, die von Chattaway und Ingle gemessen sind. Nicht löslich in Wasser und Gasolin, schwer in Alkohol, etwas leichter in Aether, Eisessig und Aceton, recht leicht in Benzol, spielend in Chloroform.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Tetraphenylhyradzin.

12 g Tetraphenylhydrazin, in trockenem Benzol gelöst, wurden unter Ausschluss des Luftsauerstoffs (CO_2 Atmosphere) mit überschüssiger ätherischer Salzsäure versetzt. Es tritt mit den ersten Tropfen der Salzsäure dunkelgrünblaue Färbung ein und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung eines schwach grünlich gefärbten kristallinischen Niederschlags. Alsbald schwächt sich die Färbung der Flüssigkeit ab und binnen einer Stunde ist die Flüssigkeit absolut farblos. Am anderen Tage wurde der Niederschlag abgesaugt und mit trockenem Aether nachgewaschen. Hiermit ist die Trennung der beiden Spaltungsstücke des Tetraphenylhydrazins, — des Diphenylamins und des Chloranilidotriphenylamins — im wesentlichen erreicht. Das Diphenylaminchlorhydrat ist der Niederschlag, das Choranilidotriphenylamin befindet sich im Filtrate. Doch ist die Trennung unvollständig, denn teilweise fällt Chloranilidotriphenylamin mit dem Diphenylamin als Chlorhydrat aus; andererseits ist die Abscheidung des Diphenylamins keineswegs eine vollständige, und das Diphenylamin befindet sich zum geringen Teil mit Chloranilidotriphenylamin in dem Filtrate. Man hat nun in der Wasserdampfdestillation ein bequemes Mittel die Trennung zu vervollständigen, indem man das Diphenylamin wegbläst und aus der Gewichtsabnahme seine Menge bestimmt, — was in folgender Weise ausgeführt wurde.

Der Niederschlag, aus Chlorhydraten bestehend, wurde mit Wasser zersetzt, die zugehörige Basen in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium

getrocknet. Es sei nebenbei bemerkt, dass das schwach-rötlich gefärbte Waschwasser seine Farbe in bläulich ändert, um dann ganz farblos zu werden. Die ätherische Lösung wurde eingedampft und es hinterblieben 5,5 g einer kristallinischen Substanz vom Schmpt. 52—54° (Diphenylamin schmilzt bei 54°). Diese wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Diphenylamin in tadelloser Reinheit, vollkommen farblos und im Kühlrohr kristallinisch erstarrend überging. Der Rest im Kolben beträgt 0,5 g, sodass die Menge des übergegangenen Diphenylamins sich zu 5 g berechnet. Der Rest im Kolben besteht aus zwei verschiedenen Substanzen: einer in Aether unlöslichen (0,05 g) vom Schmelzpunkt 240—241,5°, die mit Diphenylbenzidin Kadieras identisch ist, und einer, in Aether löslichen, halogenhaltigen (0,45 g), die mit Chloranilidotriphenylamin übereinstimmt.

Die von den Chlorhydraten abgesaugte farblose Lösung wurde mit Wasser gewaschen, um die Salzsäure zu entfernen, und mit Calciumchlorid getrocknet. Das hinterbleibende Oel im Vacuum mit einer Kapillare auf Gewichtskonstanz gebracht, wog 7,1 g. Anhaltend mit Wasserdampf behandelt, wurde die glasige Masse ebenso auf die Gewichtskonstanz gebracht: 6,5 g. Aus dem Gewichtsverlust ergibt sich die Menge des übergegangenen Diphenylamins zu 0,6 g. Der Rest ist fast ganz einheitlich, wie es die Destillation im Vacuum des Kathodenlichts gezeigt hat und besteht aus Chloranilidotriphenylamin: 6,5 g. Davon wurden 5,1 g kristallisiert erhalten.

Im ganzen wurden also bei der Spaltung von 12 g Tetraphenylhydrazin 5,6 g Diphenylamin und 7 g Chloranilidotriphenylamin erhalten. Die Theorie verlangt 6 g Diphenylamin und 6,6 g Chloranilidotriphenylamin;

es wurden also 93% der Theorie an Diphenylamin und 106% an Chloranilidotriphenylamin gefunden.

Die Erkennung des ? Chlor-p-Anilidotriphenylamins als solches gestaltete sich folgendermassen. Erst konnte der Körper nicht kristallisiert erhalten werden. Daraufhin wurde er im Vacuum des Kathodenlichts destilliert und ging beim Drucke von 0,008—0,011 mm bei 205—215° über, ohne einen nennenswerten Rest im Kolben zu hinterlassen. Von den vier Fraktionen wurde die erste und die dritte analysiert.

Analyse: I. Fr. 0,2720 ergaben 0,7793 CO_2 und 0,1252 H_2O. — 0,3299 ergaben 21,51 ccm Stickstoff (752 mm, 12°). — 0,3179 ergaben 0,1139 AgCl. — 0,2812 ergaben 0,1009 AgCl.

III. Fr. 0,2662 ergaben 0,7545 CO_2 und 0,1276 H_2O. — 0,2043 ergaben 13,4 ccm Stickstoff (757 mm 10°). — 0,2440 ergaben 0,0911 AgCl. — 0,2409 ergaben 0,0929 AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N_2Cl$		I Fr.	III Fr.
C	77,73	78,14	77,30
H	5,12	5,12	5,27
N	7,56	7,67	7,77
Cl	9,58	8,87 u. 8,89	9,22 u. 9,55

Molekulargewichts-Bestimmung (Fr. I) 0,1196 in 21 g Benzol verursachten die Depression des Schmelzpunktes um 0,079°. M. G. = 360,4. Berechnet 370,5.

Dann wurde die Substanz kristallisiert erhalten und zwar gleichzeitig zwei Proben derselben. Bei einem Versuch die Substanz mit überhitztem Wasserdampf zu destillieren, wurden die letzten Teile des Destillates, die im Kühlrohr hafteten, mit Aether in

einen Becherglas gespült und über Ferien offen stehen gelassen. Am Anfang des Wintersemesters zeigte sich die glasige Substanz zum Teil kristallisiert. Gleichzeitig kristallisierte auch eine Probe der dritten Fraktion. Nun lässt sich die Substanz auch ohne vorherige Destillation direkt kristallisieren, wenn man ihre alkoholische Lösung impft. In Aceton, Benzol, Essigester und Schwefelkohlenstoff ist die Substanz sehr leicht löslich. Auch gut lässt sie sich aus Petrolaether und Methylalkohol umkristallisieren. Beim Auflösen von 2,37 g in Alkohol kamen 1,8 g wieder heraus, dieselbe Menge in Gasolin aufgelöst, ergab 1,85 g. Am schönsten kommt die Substanz aus einer Mischung von Alkohol und Aether heraus. Schmelzpunkte 77—81°.

Analyse. 0,2696 ergaben 0,7691 CO_2 und 0,1259 H_2O. — 0,2895 ergaben 18,5 ccm Stickstoff (12° und 765 mm). 0,3248 ergaben 0,1269 AgCl.

Berechnet für $C_{24} H_{19} N_2 Cl$		Gefunden
C	77,73	77,80
H	5,12	5,19
N	7,56	7,63
Cl	9,58	9,66

Versetzt man eine konzentrierte ätherische Lösung der Substanz mit ätherischer Salzsäure, so kristallisiert nach längerer Zeit das Chlorhydrat in schönen kugeligen Aggregaten. Zwei Tatsachen sprechen dafür, dass der Körper ein typisches Wasserstoffatom besitzt. Aus Aethylmagnesiumbromid setzt er reichlich ein Gas in Freiheit, wie es primäre und sekundäre Amine allgemein tun. Er lässt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetylieren. Die Acetylverbindung scheidet sich beim Erkalten des Essigsäureanhydrids bei an-

haltendem Reiben kristallinisch, nahezu in quantitativer Ausbeute aus. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt der Acetylkörper bei 199—200°.

Analyse. 0,4035 g ergaben 0,1334 g AgCl. — 0,5109 g ergaben 0,1676 g AgCl. — 0,4149 g ergaben 24,2 ccm Stickstoff (751 mm, 15°).

Berechnet für $C_{26}H_{21}ON_2Cl$	Gefunden
Cl 8,55	8,18 und 8,11
N 6,78	6,77

Enthalogenisierung von Chloranilidotriphenylamin.

Von grosser Wichtigkeit war für die Ermittelung der Struktur von Chloranilidotriphenylamin die Enthalogenisierung. 3 g des Körpers wurden in 250 g Alkohol abs. gelöst und mit 23 g Natrium, welches sich unter Natriumchlorid-Abscheidung auflöste, portionenweise versetzt. Die Lösung wurde unverzüglich (erkalten darf die alkalische Lösung nicht, sonst oxydiert sie sich unter Verfärbung) in überschüssiges Wasser gegossen, mit Schwefelsäure neutralisiert und so lange gekocht, bis die als milchige Trübung verteilte Substanz, sich in harten Krusten zu Boden setzte. Die Ausbeute beträgt 2,6 g = 95,6 % der Theorie. Die Substanz lässt sich ohne nennenswerte Verluste aus Gasolin umkristallisieren und pflegt in kugeligen Aggregaten, in denen einzelne Individuen selbst mit der Lupe nicht zu erkennen sind, zur Abscheidung zu kommen. Schmp. 134°.

Analyse. 0,1319 g ergaben 0,0722 H_2O und 0,4159 CO_2. — 0,2058 g ergaben 14,7 ccm Stickstoff (12° und 751 mm).

Berechnet für $C_{24} H_{20} N_2$	Gefunden
C 85,65	85,99
H 6,00	6,08
N 8,36	8,37

Der Körper hat die Zusammensetzung des Tetraphenylhydrazins oder, was dasselbe, des Diphenylbenzidins, ist aber weder mit dem einen noch mit dem anderen identisch. Ihm bleibt demnach die Konstitution des Anilidotriphenylamins übrig.

$$(C_6 H_5)_2 N C_6 H_4 NH C_6 H_5$$

Er lässt sich acetylieren und zwar bedeutend leichter als der chlorierte Körper. Hier genügt das blosse Erhitzen auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid um eine vollständige Acetylierung zu erreichen. Der Acetylkörper scheidet sich aus Essigsäureanhydrid beim Reiben nahezu quantitativ ab und schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 184°.

Analyse. 0,2032 g ergaben 13,1 ccm Stickstoff (12,5° und 752 mm).

Berechnet für $C_{26} H_{22} N_2 O$	Gefunden
N 7,41	7,55

Durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbade lässt sich der Acetylkörper zum Anilidotriphenylamin zurückverseifen.

Um die angenommene Struktur des enthalogenisierten zweiten Spaltungsstücks des Tetraphenylhydrazins sicherzustellen, beschloss ich, denselben zu synthetisieren, was auch ohne irgend welche Schwierigkeit nach den vortrefflichen Methoden von Frl. Goldberg, Frl. Nimerowsky und Frl. Sisoeff [1]) gelang. Ich

[1]) Ber. 40, 2, 2448 und Ber. 40, 4, 4541 (1907).

habe nach diesen Methoden zuerst das acetylierte Anilidotriphenylamin und daraus Anilidotriphenylamin selbst syntetisiert. Die syntetisierten Produkte erwiesen sich als vollkommen identisch mit den aus Tetraphenylhydrazin erhaltenen.

Synthese von Acetyl-p-Anilidotriphenylamin und p-Anilidotriphenylamin.

geht über p-Nitrotriphenylamin, p-Amidotriphenylamin und Acetyl-p-amidotriphenylamin. Diese drei Körper sind bereits bekannt. Ein Nitrotriphenylamin mit unbekannter Stellung der Nitrogruppe wurde durch Nitrierung des Triphenylamins mit Salpetersäure in Eisessiglösung[1]) und auch durch Nitrierung mit salpetriger Säure[2]) dargestellt. Herz hat den Nitrokörper zum Amidokörper reduziert, den Amidokörper aber nur in der Form des Chlorhydrats isoliert. Den Acetylkörper hat er durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten.

p-Nitrojodbenzol

wurde durch Nitrierung von Jodbenzol dargestellt. 50 g Jodbenzol wurden allmählich in eine mit Eis gekühlte Mischung von 38 g conc. Salpetersäure und 55 g Schwefelsäure eingetragen.

Jeder Tropfen Jodbenzol erstarrt unter vorübergehender Dunkelbraunrotfärbung zu einer festen Kugel

[1]) Richard Herz, B. 23, 2537 (1890).

[2]) Haussermann und Eugen Bauer, B. 31, 2988.

der Nitroverbindung. Der Kristallkuchen wurde mit Wasser gründlich gewaschen (53 g) und ohne weitere Reinigung auf Nitrotriphenylamin verarbeitet. Umkristallisieren lässt sich p-Nitrojodbenzol am besten aus Benzol.

p-Nitrotriphenylamin.

Vier Portionen von je 7 g Diphenylamin, 7,3 g p-Nitrojodbenzol, 2,5 g Kaliumcarbonat und einer Messerspitze voll Naturkupfer C wurden in 20 g Nitrobenzol über Nacht gekocht. Dann wurde das Nitrobenzol, unverändertes Diphenylamin und Nitrojodbenzol mit Wasserdampf weggeblasen. Der Rest wurde in Aceton aufgenommen, filtriert und eingeengt. Die Ausbeute an reinem kristallisierten Produkt betrug 14 g, was auf Nitrojodbenzol umgerechnet, 41 % der Theorie ausmacht. Die Substanz ist spielend löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Aceton, in Eisessig nur in der Hitze. Schwerer löslich in Alkohol und Ligroin. Kristallform: quadratische Tafeln mit abgestumpften Ecken. Das Präparat von Herz ist in der Kälte in Eisessig leicht löslich, mein Präparat fast garnicht, in der Hitze dagegen sehr leicht. 3 g in heissem Eisessig gelöst, schieden beim Erkalten 2,7 g ab. Das Präparat von Herz schmilzt unter Zersetzung bei 139—140°, mein Präparat hat den Schmelzpunkt 144°. Die Analysensubstanz wurde aus Eisessig und dann aus Essigester umkristallisiert.

Analyse. 0,1932 ergaben 0,5297 CO_2 und 0,0846 H_2O. — 0,1988 g ergaben 17 ccm Stickstoff (747 und 16,5°).

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_2N_2$	Gefunden
C 74,49	74,77
H 4,83	4,87
N 9,66	9,76

p-Amidotriphenylamin.

7,45 g p-Nitrotriphenylamin in Alkohol aufgeschlämmt, wurden mit 15 g Zinkstaub und dann unter Kühlung allmählich mit 20 g Eisessig versetzt. Die farblose Lösung wurde vom Zinkschlamm abfiltriert, eingedampft, in Wasser gegossen, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die mit Wasser mehrmals gewaschene ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Nach der Entfernung des Aethers bleiben 6,7 g des schwach rötlich gefärbten p-Amidotriphenylamins zurück. Die Theorie verlangt 6,75 g. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Aceton, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, Methyl- und Aethylalkohol, noch schwerer im Ligroin. Das über das Chlorhydrat gereinigte (das Chlorhydrat und noch mehr das Sulfat sind im Wasser sehr schwer löslich) und aus Ligroin umkristallisierte Produkt schmolz bei 145—148°.

Analyse. 0,1669 g ergaben 15,4 ccm Stickstoff (15° und 746 mm).

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2$	Gefunden
N 10,77	10,60

Acetyl-p-Amidotriphenylamin.

p-Amidotriphenylamin löst sich in der Kälte in der Kälte in Essigsäureanhydrid; sofort aber trübt sich die Lösung und der Acetylkörper kommt zur Ab-

scheidung. Einmal aus Alkohol umkristallisiert stellt der Körper silberglänzende hellgraue Blättchen vom Smp. 195° vor.

Analyse. 0,1019 g ergaben 3 ccm N (739 mm, 9°). — 0,2375 g ergaben 0,6916 CO_2 und 0,1282 g H_2O. —

	Ber.	Gef.
C	79,5	79,42
H	5,9	6,0
B	9,3	9,52

Der von Herz dargestellte Körper schmilzt bei 199°.

Acetyl-p-Anilidotriphenylamin.

1,6 g Acetyl-p-amidotriphenylamin, 1,6 g Jodbenzol, 0,5 Kaliumcarbonat und eine Spur Naturkupfer C wurden einige Stunden lang in 3 g Nitrobenzol gekocht. Nach der Entfernung des Nitrobenzols und des überschüssigen Jodbenzols mit Wasserdampf, wurde der abgesaugte graue Rückstand zur Reinigung mit Aether so oft ausgekocht, bis die Aetherauszüge farblos wurden. Der Rest, aus Alkohol umkristallisiert, stellt hellgraue feine Blättchen vom Schmp. 184° vor. Die Mischprobe mit dem von Tetraphenylhydrazin stammenden Produkte erwies die volle Identität.

p-Anilidotriphenylamin.

0,2 g des obigen Acetylkörpers wurden einige Stunden mit 10 g methylalkoholischem Kali im Einschmelzrohre auf 140° erhitzt (es genügt allerdings, wie später gefunden wurde, einfaches Kochen auf dem Wasserbade). Nach Oeffnen der Röhre findet man im überschüssigen Kali einen festen Klumpen (0,1 g).

Aus Gasolin kristallisiert derselbe in charakteristischen kugeligen Aggregaten vom Schmelzpunkte 134°. Auch hier ergab die Mischprobe die volle Identität mit dem aus Tetraphenylhydrazin erhaltenen Körper.

Chlorzinkdoppelsalz des Diphenylazoniumchlorids (?).

5 g Tetraphenylhydrazin wurden in trockenem Chloroform gelöst und mit 4,4 g geschmolzenen Chlorzinks, das in wenig trockenem Essigester gelöst war, versetzt. In die stark gekühlte Lösung wurden 0,9 g Chlor allmählich eingeleitet, das aus der berechneten Menge Kaliumpermanganat (0,8 g) und überschüssiger Salzsäure dargestellt und aus dem Entwickelungsapparate mit Kohlensäure übergetrieben wurde. Unter Blaugrünfärbung der Lösung beginnt sich bald ein kristallinisches Pulver abzuscheiden, das am anderen Tage abgesaugt und mit Essigester gewaschen wurde (1,55 g). Die tiefblaugrüne Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prächtig blauer Farbe. In der Mutterlauge kommt noch etwa ebensoviel zur Abscheidung, doch ist diese zweite Fraktion etwas schmierig. Die Halogenbestimmung wurde nach Carius, die Zinkbestimmung durch wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure und Glühen ausgeführt.

0,2690 g Sbst. 0,0484 ZnO. — 0,2472 Sbst. 0,2323 AgCl.

Für $[(C_6H_5)_2N-Cl]_2 . ZnCl_2 = C_{24}H_{20}N_2Cl_4Zn$

Ber. Zn 12,04 Cl 26,13
Gef. Zn 14,46 Cl 23,35

Eine methylalkoholische Lösung des Doppelsalzes wurde in 60° warmes Wasser eingetropft, das sich dabei milchig trübte. Die hieraus gewonnenen Aetherauszüge wurden mit Wasser gut gewaschen. Nach Entfernung des Aethers wurde der Rest in Benzol aufgenommen, das sich dabei rötlich färbte, und mit Gasolin gefällt. Die so erhaltenen farblosen verfilzten Nadeln geben kein Chlorzinkdoppelsalz und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos auf.

Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Diphenylamin.

Eine Lösung der unterchlorigen Säure, welche durch Einleiten von 2,8 g Chlor in die gekühlte Lösung von 6,8 g Kaliumkarbonat in 40 ccm Wasser bereitet wurde, wurde zu der ätherischen Lösung von 3,4 g Diphenylamin hinzugegeben, welche dabei für einen Augenblick grüne Färbung annahm, die rasch in braun und gelbbraun überging. Nach einstündigem Schütteln war die unterchlorige Säure verbraucht, denn die Lösung setzte kein Jod aus Jodkalium in Freiheit. Auch das Diphenylamin war völlig verändert, denn eine getrocknete Probe der ätherischen Lösung gab mit ätherischer Salzsäure keinen Niederschlag. Die ätherische Lösung wurde nun abgehoben und nach Entfernen des Aethers das zurückbleibende Oel mit Wasserdampf allmählich überdestilliert.

0,3970 Sbst. — 0,4664 AgCl

$C_{12} H_9 N Cl_2$ Ber. Cl 29,83 Gef. 29,06

Das Oel ist nicht völlig einheitlich. Bei dreiwöchentlichem Stehen setzen sich in ihm schöne matt-

glänzende Kristalle ab. Aus Gasolin umkristallisiert, schmelzen sie bei 78—80°. Jedenfalls zeigt der Versuch, dass durch unterchlorige Säure zwei Chloratome in das Molekül des Diphenylamins eingeführt werden; wahrscheinlich liegt ein Gemisch zweier isomerer Dichlordiphenylamine vor. Das Produkt gibt mit ätherischer Salzsäure in trockenem Aether kein Chlorhydrat, dagegen glatt die Diphenylaminreaktion mit Schwefelsäure und Nitrit.

Das Verhalten des Tetraphenylhydrazins gegen konzentrierte Schwefelsäure.

5 g Tetraphenylhydrazin werden in stark gekühlte Schwefelsäure eingerieben und die dunkelblaue Lösung nach 36 Stunden auf Eis gegossen, wobei sich ein graugrünes Pulver abscheidet. Durch Destillation mit Wasserdampf wird das Diphenylamin abgetrieben (1 g), der getrocknete Rückstand mit Toluol ausgekocht und die vereinigten Toluolauszüge eingeengt. Dabei scheidet sich das Diphenylbenzidin als mikrokristallinisches, grüngefärbtes Pulver ab (2,5 g), das durch Wiederholung dieser Operation nahezu farblos und analysenrein erhalten wurde. Schmp. 232—234 (unkorr.).

0,1404 Sbst. 0,4407 CO_2, 0,0750 N. —
0,1050 Sbst. 7,8 ccm N (14°, 716 mm). —

$C_{24}H_{20}N_2$	Ber. C 85,65	H 6,00	N 8,36
	Gef. C 85,61	H 5,94	N 8,23

Der Körper zeigt die von Kadiera[1]) beschriebenen

[1]) Ber. 38, 3575 (1905).

Reaktionen. Seine Lösung in Eisessig wird mit Bichromat tiefblau, mit Eisenchlorid grüngelb. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich farblos, gibt aber beim Erwärmen oder mit Nitrit Blaufärbung.

Versuch zur Aufklärung der Benzidinumlagerung.

Aequimolekulare Mengen p-Oxydiphenylamin[1]) und Diphenylamin werden in die 5fache Menge konzentrierter gekühlter Schwefelsäure eingerieben und am anderen Tage auf wenig Eis gegossen. Der farblose Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Aus heissem Wasser umkristallisiert, schmolz der Körper bei 290—291° unter starkem Aufschäumen und Verkohlung. Die wässrige Lösung der Sulfosäure gibt mit Eisenchlorid, Bichromat, Permanganat intensive Rotfärbung, mit Silbernitrat Silberabscheidung. Fehling'sche Lösung wird in der Wärme reduziert — alles Kennzeichen für ein p-Amidophenolderivat (Indophenolbildung).

0,2219 Sbst. 10,82 ccm N (10,5° und 713 mm).
$C_{12} H_{11} O_4 NS$ Ber. N 5,28 Gef. 5,45.

Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Aus der Lösung in Alkalien wird die Säure durch Essigsäure in glänzenden Schuppen gefällt.

---

[1]) Ber. 17, 2431 (1884).

pp-Dinitrotetraphenylhydrazin.

6 g Tetraphenylhydrazin (1 Mol.), in Benzol gelöst, wurden allmählich mit 3 g gleichfalls in Benzol gelöstem absolut wasserfreiem Stickstoffdioxyd (NO_2— 4 Mol) versetzt. Am Anfang tritt Grünfärbung ein, die in braun umschlägt. Plötzlich erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem gelben Kristallbrei. Nach $^1/_4$-stündigem Stehen wurde abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen (6,3 g). Aus der Mutterlauge scheidet sich beim längeren Stehen noch 1 g desselben Körpers ab. Einmal aus Aceton und dann aus Benzol umkristallisiert, wurde die Substanz auf dem Wasserbade in Vacuum auf Gewichtskonstanz gebracht. Schmp. 168—169°.

0,1752 Sbst. 0,4350 CO_2, 0,0696 H_2O. —
0,1596 Sbst. 19,6 ccm N (15°, 710 mm).

$C_{24}H_{18}N_4O_4$ Ber.	C 67,61	H 4,23	N 13,15
Gef.	C 67,69	H 4,39	N 13,41

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei der Mustersubstanz — dem Tetraphenylhydrazin: in Gasolin kaum, in Alkohol schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln mässig leicht, in Chloroform spielend löslich. Die Kristallisationsfähigkeit ist grösser, als bei Tetraphenylhydrazin. Aus Aceton kommt der Körper in grossen, flachen orangeroten Rhomben mit leichter Spaltbarkeit nach der kurzen Diagonale. An der Luft verwittern die Kristalle unter Abgabe von Kristallaceton. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit blauvioletter Farbe auf.

Reduktion des pp-Dinitrotetraphenylhydrazin.

1 g pp-Dinitrotetraphenylhydrazin, in Methylalkohol aufgeschlemmt, wurde mit überschüssigem Zinkstaub versetzt und dazu unter Kühlung 2,1 g Eisessig portionenweise zugegossen. Nachdem zur Vervollständigung der Reaktion $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Mit Salzsäure wurde dann aus den mit Wasser gewaschenen Aetherauszügen das p-Amidodiphenylamin herausgenommen. Die so gewonnene saure Lösung wurde nach dem Auswaschen mit Aether alkalisch gemacht und die in Freiheit gesetzte Base in Aether aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Aethers wurde der schwach gefärbte Rückstand mit Gasolin ausgezogen, aus dem dann die farblosen Nadeln des p-Amidodiphenylamins kristallisieren. Als solches wurde der Körper weniger durch den Schmelzpunkt, für den von einander abweichende Angaben vorliegen, als durch Reaktionen identifiziert. Für p-Amidodiphenylamin sind folgende Reaktionen charakteristisch:

a) Die wässrige Lösung des Chlorhydrats gibt mit Schwefelsäure den Niederschlag des schwer löslichen Sulfats;

b) sehr charakteristisch ist die bei Diazotierung primär auftretende Rotfärbung;

c) eine Reihe von Farbreaktionen, die bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln hervorgerufen werden (Vgl. Beilstein Bd. IV, S. 584).

Tetratolylhydrazin.

Eine benzolische Lösung des Di-p-p-tolylamins wurde mit Bleidioxyd andauernd geschüttelt. Die abgesaugte Lösung wurde eingedunstet und der schmierige Rest mit Alkohol digeriert. Dass aus Aceton umkrystallisierte Produkt (die Ausbeute gering) wurde mit dem nach der Vorschrift von Chattaway und Ingle dargestellten Tetratolylhydrazin identifiziert.

Eine ätherische Lösung von Tetratolylhydrazin wurde mit ätherischer Salzsäure versetzt. Es trat intensive Violettfärbung ein, welche von grösserer Dauer als die entsprechende Färbung des Tetraphenylhydrazins war. Gleichzeitig kristallisierte Ditolylaminchlorhydrat in schönen durch die Verunreinigungen granatrot gefärbten Kristallen aus. Das Chlorhydrat wurde mit Wasser zersetzt, die Base aus Gasolin umkristalisiert und durch den Schmelzpunkt als Ditolylamin erkannt.

II. Diarylhydroxylamine.

A. p-Nitrosodiphenylhydroxylamin.

Die Substanz wurde durch Eintragen von Nitrosobenzol in konzentrierte Schwefelsäure in guter Ausbeute erhalten, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in schönen Blättchen mit grünem Oberflächenglanz.

1. Rückspaltung. Zur Rückwärtsspaltung des p-Nitrosodiphenylhydroxylamins in Nitrosobenzol wurde eine Probe mit 20 %tiger Schwefelsäure oder etwas verdünnter Natronlauge am absteigenden Kühler gekocht; nach kurzer Zeit setzt sich das Nitrosobenzol in der charakteristischen Form im Kühlrohr ab und wurde mit Leichtigkeit als solches identifiziert. Bei der Empfindlichkeit des Nitrosobenzols gegen die beiden spaltenden Reagentien ist die übergehende Menge gering.

2. aci-p-Nitroso-diphenylhydroxylaminmethyläther. 4,5 g p-Nitroso-diphenylhydroxylamin, in 100 ccm 1,5 %iger Natronlauge gelöst, werden 1 Stunde mit 4 g Dimethylsulfat geschüttelt. Dem getrockneten rotbraunen Niederschlag (4,3 g) wurde durch häufiges

Auskochen mit Gasolin oder — rascher, aber weniger rein — mit höher siedendem Petroläther der Methylkörper entzogen. Die orangeroten Nadeln schmelzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol scharf bei 137—138°, im Gegensatz zur Muttersubstanz ohne Zersetzung, zersetzen sich aber bei weiterem Erhitzen ein wenig unterhalb 200°. Die Reinigung des Rohprodukts ist mit grossem Materialverlust verbunden.

0,2420 g Sbst. 0,6066 CO_2, 0,1176 g H_2O. — 0,1872 g Sbst. 20,5 ccm N (15°, 719 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 68,42 H 5,26 N 12,28
Gef. C 68,36 H 5,45 N 12,14

Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in unreinem Zustand spielend, ausser in Gasolin. In gereinigter Form lässt er sich aus heissem Wasser umkrystallisieren.

Die Methylverbindung zeigt morkliche Basizität, indem sie von mässig starker, wässriger Salzsäure gelöst wird. Beim Kochen mit 20prozentiger Schwefelsäure tritt unter Spaltung Nitrosobenzol auf. Die zurückbleibende saure Lösung wurde filtriert und ausgeäthert. Nach Entfernung des Aethers hinterbleiben weisse verfilzte Nadeln von hohem Schmelzpunkt. Sie wurden nicht untersucht.

3. Reduktion des Methylkörpers. a) Mit Zinkstaub. 0,5 g des Methylkörpers in Methylalkohol gelöst, wurden mit 0,5 g Zinkstaub und dann allmählich mit 1 g Eisessig versetzt. Die Temperatur wurde auf circa 30° gehalten, nach kurzem Stehen wurde mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und die Base mit Aether aufgenommen. Der ätherischen Lösung wurde die Base nochmals durch Ausschütteln mit Salzsäure

entzogen und aus dieser Chlorhydratlösung die gereinigte Base durch Natronlauge gefällt. Aus Gasolin umkristallisiert, wurde sie durch alle auf Seite 32 verzeichnete Reaktionen als p-Amidodiphenylamin identifiziert.

b) mit Schwefelwasserstoff. 0,2 g Methylkörper, in absolutem Alkohol gelöst, wurden 1 Stunde lang mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei lange Nadeln von Schwefel zur Abscheidung kommen. Die bedeutend schwächer gefärbte Lösung wurde vom Schwefel abfiltriert und im Vacuum eingedampft. Der Rückstand gab an Gasolin die Base ab, die nicht scharf bei 65 schmolz und ebenso wie diejenige sub a) nach den auf Seite 32 verzeichneten Reaktionen als p-Amidodiphenylamin identifiziert wurde.

B. 2, 4-Dinitrodiphenylhydroxylamin.

3 g 1, 2, 4-Brom-dinitrobenzol werden mit 3 g reinen Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung (30 ccm) 1 ½ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Aus der roten Lösung kristallisiert beim Erkalten Dinitrodiphenylamin in roten Nadeln aus, nachgewiesen durch Schmelzpunkt und Mischprobe (156°). Das Filtrat wird nun zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Dabei bleibt bromwasserstoffsaures Anilin ungelöst zurück (Nachweis durch Chinonbildung und Diazotierung. Das Kuppelungsprodukt mit β-Naphtol schmolz bei 132—133° anstatt 134°.

Aus der Aetherlösung trennt man das Dinitrodiphenylhydroxylamin von den gebildeten Harzen und von

etwas unverändertem Bromdinitrobenzol durch erschöpfendes Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Die alkalische, ausserordentlich stark gefärbte Lösung wird unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert, die Verbindung in Aether aufgenommen, und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Aether verdampft. Der dunkel gefärbte Rückstand wird beim Reiben fest; man reinigt ihn durch Auskochen mit wenig Schwefelkohlenstoff und kristallisiert dann die zurückbleibende Verbindung aus wenig Benzol um. Je nach der Kristallgrösse mehr oder weniger tief orangefarbene, breite Nadeln, die bei 114—115° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug im besten Falle 50% der Theorie, die Reinigung verschlang ausserdem viel Material.

0,0970 g Sbst. 0,1874 CO_2, 0,0324 H_2O. —
0,2188 g Sbst. 30,3 ccm N (16°, 719,5 mm).

$C_{12}H_9O_5N_3$ Ber. C 52,32 H 3,27 N 15,31
Gef. C 52,68 H 3,71 N 15,27

Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, kaum in Gasolin und Wasser. Durch Natronlauge, Soda oder Ammoniak tritt sofort Lösung zum äusserst stark braunstichig rot gefärbten Salz ein, das sich von der chinoiden aci-Form ableitet. Beim Stehen der alkalischen Lösung tritt Isonitrilgeruch auf, wie ich das auch bei den Salzen des p-Nitrosodiphenylhydroxylamins beobachtete. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit violetter Farbe auf, — und wird aus dieser Lösung mit Wasser unverändert wieder gefällt. Er verhält sich also hierin, wie das zuvor behandelte p-Nitrosodiphenylhydroxylamin.

Reduktion des 2, 4-Dinitrodiphenylhydroxylamins.

0,25 g werden in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Zinkstaub und 0,85 g Eisessig versetzt und zur Vollendung der Reaktion noch kurz auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und die Base mit Aether aufgenommen. Der ätherischen Lösung wurde die Base nochmals durch Ausschütteln mit Salzsäure entzogen und aus dieser Chlorhydratlösung die gereinigte Base durch Natronlauge gefällt. Aus Gasolin wurde sie in schönen farblosen Nadeln erhalten und durch Vergleich mit einem Kontrollpräparat als 2—4 Diamidodiphenylamin sicher identifiziert. (Mischprobe, Schmelzpunkt 130°).

Versuche mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion.

Stickstoffdioxyd und Brombenzolmagnesium.

Den Beobachtungen Wielands[1]) ist folgendes hinzuzufügen: 10,5 g Magnesium wurden in Aether + 69 g Brombenzol gelöst und zu der gekühlten Lösung 9,2 g Stickstoffdioxyd, gleichfalls in Aether gelöst, hinzugefügt. Unter starker Dunkelfärbung kommt ein chokoladenbrauner Niederschlag zur Abscheidung (55 g). Vor allem wurde die Lauge untersucht. Die darin enthaltene Magnesiumverbindung wurde durch Schütteln mit Eiswasser zersetzt. Die abgehobene ätherische Schicht wurde getrocknet und die darin enthaltenen Stoffe auf folgende Weise getrennt: Tropfenweise,

[1]) B. 36, 2315 (1903).

unter Vermeidung eines Ueberschusses wurde ätherische Salzsäure zugesetzt, wobei ein halbfester, dunkler Niederschlag zur Abscheidung kam. Es wurde filtriert und der Filterrückstand (I) und des Filtrat II) gesondert behandelt.

(I) Der nicht einheitliche Niederschlag wurde in verdünnte mit Aether überschichtete Natronlauge eingetragen. Beim Schütteln trennt sich das Gemenge, indem ein Teil mit intensiv blauer Farbe in Alkali geht, ein anderer mit roter Farbe in Aether. Die getrocknete ätherische Lösung wurde wieder mit ätherischer Salzsäure vorsichtig versetzt, wobei ein schöner blaugrüner Niederschlag zur Abscheidung kam. Dieses Chlorhydrat ist in konzentrierter Schwefelsäure mit genau derselben Farbe löslich, die entsteht, wenn man zu der schwefelsauren Lösung des Diphenylamins Nitrit zugibt. Eine Stickstoffbestimmung ergab 7,9 % anstatt 6,9. Bei der Wasserdampfdestillation ging Diphenylamin über; daraus geht hervor, dass dem Körper Diphenylamin beigemengt war und dass also bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Brombenzolmagnesium neben anderen Substanzen unter völliger Reduktion des Stickstoffs Diphenylamin gebildet wird. Das Chlorhydrat ist schlecht haltbar, denn beim Stehen erlangt es die Eigenschrft, mit Alkali schwache Blaufärbung zu geben.

Die blaue alkalische Lösung hält sich schlecht und entfärbt sich beim Stehen unter Auftreten von Isonitrilgeruch. Doch die ihr zu Grunde liegende Säure, mit Essigsäure in Freiheit gesetzt, hält sich in der roten ätherischen Lösung unbeschränkt lange. Nach einjährigem Stehen gab ihre ätherische Lösung mit Alkali die Blaufärbung ungeschwächt wieder. Versuche diese Säure zu isolieren, scheiterten an ihrem öligen Habitus.

(II) Die Lauge von der Fällung mit der ätherischen Salzsäure enthielt eine Säure, die in Alkali mit schöner violetter Farbe löslich war. Sie wurde darum erschöpfend mit Alkali ausgeschüttelt. Die violette alkalische Lösung hält sich im Gegensatz zu der blauen gut. Ihr muss eine schwache Säure zu Grunde liegen, denn mit Lösungsmitteln jeglicher Art tritt Dissociation ein. Daran scheiterten Versuche, die Salze rein zu erhalten. Im Exsiccator eingedampft, hinterlässt die violette alkalische Lösung eine hellbraune Kruste, die auch

in organischen Lösungsmitteln (Alkohol und Aceton) mit schöner Farbe löslich war. Mit Benzoylchlorid entsteht ein Benzoylderivat. Die Reduktionsversuche blieben resultatlos, denn es wurde kein charakteristisches Produkt gefasst.

Die unlösliche Magnesiumverbindung wurde in folgender Weise untersucht. Sie wurde durch Schütteln mit Eiswasser und Aether im Scheidetrichter zersetzt. In der abgehobenen ätherischen Schicht war wieder die Säure enthalten, welche mit Alkalien schöne violette Salze gibt. Mit Wasserdampf ging unter Hinterlassung pechschwarzer Massen ein gelbbraunes Oel in geringer Menge über, das wenig erquickliche Eigenschaften hatte.

Nitrosobenzol und Brommagnesiumbenzol.

Beim Zusatz von Nitrosobenzol zu Brombenzolmagnesium (molekulare Mengen) entsteht eine hellgelbe kristallinische Verbindung, die bei der Zerlegung durch Wasser das Nitrosobenzol wieder unverändert abspaltet; vielleicht ist dabei eine Oxoniumverbindung von der Art der Grignardschen Aetherverbindungen entstanden.

$$C_6H_5NO < \begin{matrix} Mg\ C_6H_5 \\ Br \end{matrix}$$

Die Versuche, das primär entstehende Additionsprodukt durch Erhitzen umzulagern, hatten den negativen Erfolg der vollständigen Verharzung.

Es wurden auch Versuche angestellt, Brombenzolmagnesium auf Amylnitrit einwirken zu lassen, doch wurden dabei keine der Erwähnung würdige Resultate erhalten. Desgleichen aus p-Bromanisolmagnesium und Stickstoffdioxyd.

Die Reaktionsfähigkeit der Nitrosogruppe gegen das Grignardsche Reagens sollte auch am Diphenylnitrosamin geprüft werden in der Erwartung, dabei zu Derivaten des bis jetzt unbekannten Oxyhydrazins zu gelangen.[1]) Doch zeigte sich dabei in gleicher Weise wie bei den beschriebenen Versuchen geringe Neigung der Stickstoff-Sauerstoff Doppelbindung mit den organischen Magnesiumverbindungen zu wohlformierten Magnesiumverbindungen sich zu vereinigen.

---

[1]) Vergleiche übrigens Lachmann B. 33, 1022 (1900).

Die Oxydation von $(C_6H_5)_2NMgJ$ mit Luftsauerstoff.

0,4 Magnesium wurden in Aether + 6 g Jodaethyl gelöst, zu der Lösung 2,5 g Diphenylamin hinzugegeben und einige Zeit erwärmt. Durch die abgekühlte farblose Lösung wurde ein trockener Luftstrom geleitet. Die Lösung wird missfarbig und schliesslich tief dunkelgrün. Aus ihr wurde nach dem Durchschütteln mit Eiswasser neben viel unverändertem Diphenylamin geringe Mengen des Tetraphenylhydrazins isoliert und durch den Schmelzpunkt und die Mischprobe identifiziert.

Der Verfasser vorliegender Arbeit „Tetraphenylhydrazin und Diarylhydroxylamine“ wurde geboren am 23. Juni 1879 auf dem Berge Kadjory neben Tiflis als Sohn des Magisters der Rechte Paul Gambaroff (Gambarjan) und besuchte das humanistische Gymnasium in Riga, welches er im Juni 1898 absolvierte. Nach viersemestrigem Studium an der Universität zu Leipzig und zweisemestrigem Studium an der Rupprecht-Karls-Universität zu Heidelberg, bezog er im Wintersemester 1901/2 die Ludwig-Maximilians-Universität zu München. 19. Oktober 1903 bestand er das Verbandsexamen und im Februar 1905 begann er unter Leitung von Herrn Dr. Heinrich Wieland eine wissenschaftliche Arbeit, deren Resultate in dieser Dissertation niedergelegt wurden.